



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08199066 A**(43) Date of publication of application: **06.08.96**

(51) Int. Cl. **C08L 83/04**
C09D183/04
C09K 3/18

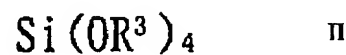
(21) Application number: **07011144**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**(22) Date of filing: **27.01.95**(72) Inventor: **IGUCHI YOSHINORI**
KUWATA SATOSHI(54) **WATERPROOFING COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-base waterproofing compsn. which is excellent in storage stability, permeating properties, and waterproofing properties and is safe and easy to handle by adding a mixture of an organosilane with a tetraalkoxysilane to an aq. anionic surfactant soln.

CONSTITUTION: This compsn. is prepd. by adding a mixture of an organosilane of formula I with a tetraalkoxysilane of formula II or its partial hydrolysis and condensation product in a molar ratio of (80:20)-(20:80) to an aq. anionic surfactant soln. having a concn. of 0.05wt.% and a pH of 1.0-7.0. In those formulas, R¹ means at least one kind of 1-20C monovalent hydrocarbon group; R² is H or a 1-6C monovalent hydrocarbon group; and R³ means at least one kind of 1-6C monovalent hydrocarbon group. The compsn. is applied to inorg. porous materials (e.g. concrete, mortar, concrete blocks, slate, bricks, tiles, roof tiles, building stones, and gypsum) to prevent their water absorption.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-199066

(43)公開日 平成8年(1996)8月6日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R M			
C 0 9 D 183/04	P M T			
C 0 9 K 3/18	1 0 4			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-11144

(22)出願日 平成7年(1995)1月27日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 井口 良範

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72)発明者 桑田 敏

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 防水剤組成物

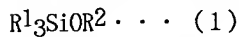
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 保存安定性、浸透性、防水性に優れ且つ安全で取扱が容易な水性の防水剤組成物で、コンクリート、モルタル、ブロック、スレート、レンガ、タイル、瓦、石材、石膏などの多孔性無機材料に塗布することにより吸水防止性を付与できる防水性組成物。

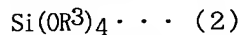
【構成】 pHが1.0~7.0で濃度が0.05~5重量%のアニオン性界面活性剤水溶液に、オルガノシランとテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物とのモル比が20/80~80/20の混合液を添加してなることを特徴とする防水剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 pHが1.0~7.0で濃度が0.05~5重量%のアニオン性界面活性剤水溶液に、下記一般式(1)で示されるオルガノシランと下記一般式(2)で示されるテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物とのモル比が20/80~80/20の混合液を添加してなることを特徴とする防水剤組成物。



(R¹は炭素原子数1~20の1価炭化水素基から選択される1種あるいは2種以上の有機基、R²は水素原子または炭素原子数1~6の1価炭化水素基である。)



(R³は炭素数1~6の1価炭化水素基から選択される1種あるいは2種以上の有機基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は各種無機材料に吸水防止性を付与する防水剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、コンクリート、モルタル、ブロック、スレート、レンガ、タイル、瓦、石材、石膏などの多孔性無機材料に吸水防止性を付与するために、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、珪素化合物等を用いた防水材料を多孔性無機材料に塗布、含浸させる方法が知られているが、中でも特に珪素化合物を用いた防水剤が防水性および耐久性に優れている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】珪素化合物を用いた防水剤としてはオルガノアルコキシシランを溶剤に溶解したものが知られているが、溶剤の使用は環境および安全性の点で問題があり、水性タイプのものが望まれている。水性タイプの珪素化合物を用いた防水剤としては、例えばアルキルアルコキシシランを界面活性剤を用いて乳化させたエマルジョン(特公平3-13195号、特開平1-292089号、特開平3-88879号、特開平3-115485号、特開平3-188086号、特開平3-232527号、特開平4-265284号、特開平5-170574号等各公報、米国特許第5,091,002号公報参照)が示されているが、エマルジョンの安定性、多孔性無機材料への浸透性が十分でなかったり、また材料へ塗布した際、アルキルアルコキシシランの加水分解反応が完全に進行せず、防水性が不足するという欠点があった。

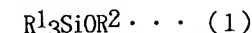
【0004】アルキルアルコキシシランと第4級アンモニウム塩含有シラン又はシロキサンを界面活性剤を用いて乳化させたエマルジョン(特公平5-48787号、特開平3-159975号、特開平4-164877号等各公報参照)が示されているが、第4級アンモニウム塩が親水性のため防水性が十分でないという欠点があり、水溶性アルコキシシランとヒドロジェンシロキサンを界面活性剤を用いて乳化させたエマルジョン(特開平4-285686号公報参照)が

示されているが、エマルジョンの安定性および浸透性が十分でないという欠点がある。

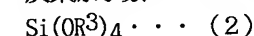
【0005】また、アルキルアルコキシシランとアミノ変性アルコキシシランの混合物の水溶液(特開平4-249588号、特開平5-156164号公報参照)、アルキルアルコキシシランとポリエーテル基含有アルコキシシランの混合物の水溶液(特開平5-221748号公報参照)が示されているが、液の保存安定性が悪く、アミノ基又はポリエーテル基が親水性のため防水性が十分でないという欠点があり、アルカリ金属オルガノシリコネートの水溶液(米国特許第3,955,985号、同3,956,570号、特開平5-214251号公報参照)が示されているが、水溶液のpHが高いため取り扱いが容易でなく、材料に強塩基が残存するという欠点がある。したがって保存安定性、浸透性、防水性に優れ且つ安全で取扱が容易な水性の防水剤組成物で、コンクリート、モルタル、ブロック、スレート、レンガ、タイル、瓦、石材、石膏などの多孔性無機材料に塗布することにより吸水防止性を付与できる防水性組成物が待望されている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はこれら従来の防水剤の問題点を解決するものである。即ち、pHが1.0~7.0で濃度が0.05~5重量%のアニオン性界面活性剤水溶液に、下記一般式(1)で示されるオルガノシランと下記一般式(2)で示されるテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物とのモル比が20/80~80/20の混合液を添加してなることを特徴とする防水剤組成物である。



(R¹は炭素原子数1~20の1価炭化水素基から選択される1種あるいは2種以上の有機基、R²は水素原子または炭素原子数1~6の1価炭化水素基である。)



(R³は炭素数1~6の1価炭化水素基から選択される1種あるいは2種以上の有機基である。)

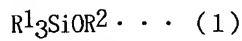
【0007】以下にこれを詳しく説明する。本発明の防水剤組成物は一般式(1)で示されるオルガノシランと一般式(2)で示されるテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物の混合物が水中に均一に分散した状態になっている。

【0008】本発明に使用するアニオン性界面活性剤は、アルキル硫酸、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸、α-オレフィンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸、ジアルキルスルホコハク酸塩、アシルメチルタウリン酸、アシルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエ

ーテル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩などから選択され、これらは単独で使用してもよいし、2種以上のものを混合使用してもよいが、好ましいものは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩である。

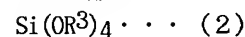
【0009】アニオン性界面活性剤を水に溶解させ、アニオン性界面活性剤の水溶液とするが、アニオン性界面活性剤の濃度は0.05重量%未満では均一な分散液が得られなかったり、経時で分離したりするし、5重量%を超えると防水性が低下するため、0.05~5重量%の範囲がよく、好ましくは0.1~1重量%である。アニオン性界面活性剤水溶液のpHは1.0~7.0がよく、好ましくは1.5~4.0である。pHが7.0を超えると均一な組成物が得られなかったり、組成物がゲル化したりするし、pHが1.0未満では組成物のゲル化が起こるためである。又アニオン性界面活性剤が酸性を示すものであればそのままでもよいが、高pH値の場合はさらに塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、マロン酸、マレイン酸、サリチル酸等の有機酸を添加してpH値の調整をしても良い。

【0010】本発明で使用されるオルガノシランは一般式



で示される。R¹としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；3, 3, 3-トリフロロプロピル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフロロヘキシル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフロロデシル基などのハロゲノアルキル基などが例示される。R²としては水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基が例示され、特に水素原子、メチル基が好ましい。

【0011】本発明で使用されるテトラアルコキシシランは一般式



で示され、R³としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基が例示され、特にメチル基、エチル基が好ましい。テトラアルコキシシランの代りにテトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物を使用してもよい。本発明においてはオルガノシランとテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物の混合液をアニオン性界面活性剤水溶液に添加するが、オルガノシランとテトラアルコキ

シランまたはその部分加水分解縮合物とのモル比は、20/80よりオルガノシランの比率が低くなると、組成物が経時でゲル化するし、80/20よりオルガノシランの比率が高くなると防水性が低下するので、20/80~80/20の範囲がよく、好ましくは30/70~70/30、より好ましくは40/60~60/40である。

【0012】このシラン混合物にメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフロロヘキシルトリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフロロデシルトリメトキシシラン等のオルガノトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルメチルジメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフロロヘキシルメチルジメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフロロデシルメチルジメトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシランを少量配合することは任意である。

【0013】本発明の組成物は、アニオン性界面活性剤水溶液に攪拌しつつオルガノシランとテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物の混合液を添加することにより製造されるが、混合温度は0~50℃がよく、好ましくは0~30℃、より好ましくは0~10℃である。シラン混合液の添加は徐々に行うことが好ましい。シラン混合液の添加量は、アニオン性界面活性剤水溶液100重量部に対し1重量部より少ないと防水性が十分とされないし、40重量部より多いと組成物がゲル化したり、凝集物が生成したりするため、アニオン性界面活性剤水溶液100重量部に対し、1~40重量部の範囲とすることがよく、好ましくは10~30重量部である。

【0014】本発明の組成物の無機材料への浸透性を向上させるために、アニオン性以外の界面活性剤、有機溶

剤等を少量添加することは任意である。また必要ならば少量のアルカリ物質で中和してもよい。又本発明の組成物に防藻剤、防黴剤を添加してもよい。

【0015】

【実施例】

(実施例1) 1リットルのガラスフラスコに水423.0gとポリオキシエチレン (EO数=3) ラウリルエーテル硫酸2.0gを仕込み均一に溶解させた。この水溶液のpHは2.1であった。水溶液を5~10℃に保持し、攪拌しながら、トリメチルシラノール 27.9gとテトラメトキシシラン 47.1gの混合物〔トリメチルシラノール/テトラメトキシシラン (モル比) =50/50〕を5時間かけて滴下し、更に5~10℃で4時間攪拌を続け、均一に粒子が分散した半透明の組成物を得た。この組成物の粒子の平均粒径をコールター-N4型 (コールターエレクトロニクス社製) を用いて測定したところ、30nmであった。この組成物を25℃および45℃で1ヶ月保存した後も分離及びゲルの生成は認められなかった。後述する方法で吸水防止性能を評価し表3および表4に示した結果を得た。

【0016】 (実施例2~10) 表1に示すような組成にしたほかは実施例1と同様の操作により均一に粒子が分散した半透明の組成物を得た。これらの組成物の粒子の平均粒径は実施例1と同様の方法により測定した。これらの組成物を25℃および45℃で1ヶ月間保存したところ分離及びゲルの生成は認められなかった。又実施例1と同様な方法で吸水防止性能を評価し表3および表4に示した結果を得た。

【0017】 (比較例1) 表2に示すような組成にしたほかは実施例1と同様にして均一に粒子が分散した半透明の組成物を得た。この組成物の粒子の平均粒径を実施例1と同様の方法により測定したが液の透明性が高すぎ*

* するため測定不可能であった。組成物を25℃および45℃で保存したところ9日経過後にゲル化した。

【0018】 (比較例2~3) 表2に示すような組成にしたほかは実施例1と同様にして均一に粒子が分散した半透明の組成物を得た。この組成物の粒子の平均粒径を実施例1と同様の方法により測定したところ、比較例2は測定できたが、比較例3は液の透明性が高すぎるため測定不可能であった。組成物を25℃および45℃で保存したところ、1ヶ月経過後でも分離及びゲルの生成は認められなかった。実施例1と同様な方法で吸水防止性能を評価し表3および表4に示した結果を得た。

【0019】 (比較例4) 1リットルのガラスフラスコに水418.7gと1N塩酸水溶液4.3gとポリオキシエチレンラウリルエーテル2.0gを仕込み均一に溶解させた。この水溶液はpH 1.6であった。水溶液を5~10℃に保持し、攪拌しながら、トリメチルシラノール 27.9gとテトラメトキシシラン 47.1gの混合物〔トリメチルシラノール/テトラメトキシシラン (モル比) =50/50〕を5時間かけて滴下したが、均一な組成物を得ることはできなかった。

【0020】 実施例1~10、比較例1~3の組成物について、以下の方法により接触角及び吸水率を測定し吸水防止性能を評価した。

(接触角) スライドガラスに組成物を塗布し、25℃で1日乾燥させた後、水の接触角を測定し結果を表3に示した。接触角の測定は、FACE自動接触角計CA-Z型〔協和界面科学(株)製〕を用いて行った。

(吸水率) 4cm×4cm×2.5cmの耐火レンガを実施例および比較例で得られた組成物液に5分間浸漬し、25℃、50%RHの雰囲気下に7日間放置した後、水道水中に7日間浸漬させ、次の式により吸水率を算出した。

$$\text{吸水率(\%)} = \frac{(\text{水道水浸漬後のレンガ重量}) - (\text{水道水浸漬前のレンガ重量})}{(\text{水道水浸漬前のレンガ重量})} \times 100$$

結果を表4に示した。

【0021】

【表1】

【表2】

実 施 例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組	423.0	424.0	423.0	421.0	424.5	424.0	423.0	423.0	423.0	423.0
成	2.0	1.0	0	0	0	0	2.0	2.0	2.0	2.0
(g)	0	0	2.0	4.0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0.5	1.0	0	0	0	0
	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9	21.3	35.3	0	11.9
	0	0	0	0	0	0	0	0	30.5	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	22.8
	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	53.8	39.7	44.5	40.3
界面活性剤水溶液のpH	2.1	2.7	2.7	2.3	1.9	1.8	2.1	2.1	2.1	2.1
トリオキシエチレン(EO=3) / テトラメトキシシラン(モル比)	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	40/60	60/40	50/50	50/50
組成物の状態	均一な分散液	均一な分散液	均一な分散液	均一な分散液	均一な分散液	均一な分散液	均一な分散液	均一な分散液	均一な分散液	均一な分散液
平均粒径 (nm)	30	56	64	27	54	25	20	32	72	103
保存安定性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	25℃ / 1ヶ月	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	45℃ / 1ヶ月	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

比較例 No		1	2	3
組成 (g)	水	423.0	423.0	421.0
	ポリオキシエチレン (EO=3) ラウリルエーテル硫酸	2.0	2.0	24.0
	トリメチルシラノール	7.1	57.8	27.9
	テトラメトキシシラン	67.9	17.2	47.1
界面活性剤水溶液の pH		2.1	2.1	1.2
トリメチルシラノール/テトラメトキシシラン (モル比)		15/85	85/15	50/50
組成物の状態		均一な分散液	均一な分散液	均一な分散液
平均粒径 (nm)		※	107	※
保存安定性	25℃	9日でゲル化	1ヶ月異常なし	1ヶ月異常なし
	45℃	9日でゲル化	1ヶ月異常なし	1ヶ月異常なし

※液の透過率が高すぎるため測定不可

【表3】

No	接 触 角
実施例 1	103°
実施例 2	104°
実施例 3	102°
実施例 4	104°
実施例 5	105°
実施例 6	104°
実施例 7	103°
実施例 8	105°
実施例 9	103°
実施例 10	107°
比較例 1	100°
比較例 2	73°
比較例 3	52°

30

No	吸 水 率 (%)
実施例 1	2.9
実施例 2	0.8
実施例 3	3.0
実施例 4	4.6
実施例 5	0.7
実施例 6	1.6
実施例 7	3.3
実施例 8	2.5
実施例 9	3.5
実施例 10	0.5
比較例 1	4.2
比較例 2	11
比較例 3	13
未 処 理	11

40

【表4】

以上の結果から明らかなように本発明の組成物は保存安定性および防水性能にすぐれたものであった。

【0022】

【発明の効果】 保存安定性、浸透性、防水性に優れ、且つ安全で取扱が容易な水性の防水剤組成物であり、コンクリート、モルタル、ブロック、スレート、レンガ、タイル、瓦、石材、石膏などの多孔性無機材料に塗布することにより吸水防止性を付与できる防水性組成物を与え

50

る。